

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-260124

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01F 1/11
C01G 49/00
C04B 35/26
H01F 41/02

(21)Application number : 08-097777

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS
CO LTD

(22)Date of filing :

26.03.1996

(72)Inventor : TOYODA YUKIO

(54) FERRITE MAGNET AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the magnetic characteristics by specifying the value n which limits the compsn. range of a ferrite magnet having a basic compsn. of $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO})_n \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ and adding specified additive element after/before calcining to control the pulverized grain size.

SOLUTION: A ferrite magnet has a compsn. of $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO})_n \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ wherein n to limit the compsn. range meets 7.2-7.7, the mean crystal grain size of a sintered block is $2\mu\text{m}$ or less, $(\text{BH})_{\text{max}}$ is 5MGOe or more. C is added 0.3-5.0wt.% to a material powder composed of SrCO_3 and Fe_2O_3 mixed at a mol ratio of 1 to 8, the material is calcined, CaO 0.3-1.5wt.%, SiO_2 0.1-0.6wt.%, and C 0.1-0.5wt.% are added, it is pulverized to a mean grain size of $0.06\mu\text{m}$ or less, and the obtained powder is formed in a magnetic field and sintered in a nonoxidative atmosphere to produce a ferrite magnet. Thus, a W type ferrite is easily obtained at low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-260124

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F	1/11		H 01 F	1/11
C 01 G	49/00		C 01 G	49/00
C 04 B	35/26		H 01 F	41/02
H 01 F	41/02		C 04 B	35/26

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全8頁)

(21)出願番号	特願平8-97777	(71)出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22)出願日	平成8年(1996)3月26日	(72)発明者	豊田 幸夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 フェライト磁石及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 組成式が $SrO \cdot 2(FeO) \cdot n(Fe_2O_3)$ で表されるW型フェライトにおいて、従来のM型フェライトが有するコストパフォーマンスを維持しながら、その磁気特性を超える5MGoe以上の最大エネルギー積を有するフェライト磁石とその製造方法の提供。

【解決手段】 組成式のnを7, 2~7, 7となるよう $SrCO_3$ と Fe_2O_3 を混合した原料粉末にCを添加、仮焼後に CaO 、 SiO_2 、 Cをそれぞれ添加し、平均粒径0.06μm以下に粉碎して磁場中で成形、非酸化性雰囲気中で焼結することにより、実用化されていなかったW型フェライトを容易にかつ安価にして提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式が $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であり、nが7、2~7、7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒子が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、(BH) max が $5\text{ MG}\text{Oe}$ 以上であることを特徴とするフェライト磁石。

【請求項2】 SrCO_3 と Fe_2O_3 を $1:8$ 、 $2 \sim 8$ のモル比で混合した原料粉末に CaO 0.3~5.0 wt%を添加し、仮焼した後、 CaO 0.3~1.5 wt%、 SiO_2 0.1~0.6 wt%、 C 0.1~0.5 wt%をそれぞれ添加後、平均粒径 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、得られた粉碎粉を磁場中で成形した後、非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項3】仮焼後に、 Cr_2O_3 0.2~0.8 wt%、 CoO 0.2~0.8 wt%の少なくとも1種を添加することを特徴とする請求項2記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項4】成形体を $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させることを特徴とする請求項2記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項5】焼結時に酸化剤あるいは還元剤を添加することを特徴とする請求項2記載のフェライト磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ を基本組成とするフェライト磁石とその製造方法に係り、組成範囲を限定するn値を特定するとともに、所定の添加元素を仮焼前後に添加し、かつ粉碎粒度を制御することにより、従来のフェライト磁石では得ることができなかった $5\text{ MG}\text{Oe}$ 以上の最大エネルギー積を有するフェライト磁石とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ で代表される酸化物磁石材料であるマグネットランバイト型六方晶フェライト、いわゆるM型フェライトは、1952年PhilipsのJ. J. Wentらによって提唱され、その優れた磁気特性、コストパフォーマンスから現在でも大量生産され、様々な分野で活用されている。

【0003】近年、環境問題から自動車の低燃費化実現のために、自動車本体の軽量化が進められ、それに対応して電装品の小型軽量化を図るため、その主要構成部品である磁石の小型、高性能化が強く要望されている。しかし、上記のM型フェライトは、磁化が小さいために、今以上の磁気特性、例えば $5\text{ MG}\text{Oe}$ 以上の最大エネルギー積 ((BH) max) を得ることは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】磁化の大きなフェライ

ト材料として、M型フェライトの主成分である $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、 $\text{SrO} \cdot \text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Me は Co 、 Zn 、 Fe などの2価の金属イオン) の三元系に拡張した4種 (W型、X型、Y型、Z型) の複雑な六方晶構造を有する強磁性のフェライト磁石が提案されている。

【0005】中でも、W型は、従来のM型とよく似た構造をとり、M型フェライトに比べ飽和磁化が 10% 程度高く、異方性磁界がほぼ同じであることが分かっているが、実用化には至っていない。

【0006】例えば、F. K. Lotgeringら (J. Appl. Phys. 51 (1980) 5913.) は、 $\text{BaO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot 8(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 及び $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot 8(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ からなる組成のW型フェライトを提案したが、複雑な焼結雰囲気の制御が必要であり、また、得られた磁気特性も Ba 系で (BH) $\text{max} = 4.3\text{ MG}\text{Oe}$ 、 Sr 系で (BH) $\text{max} = 3.8\text{ MG}\text{Oe}$ しか得られず、従来のM型フェライトの特性を超えることは出来なかった。また、S. Ramら (IEEE Trans. Mag. n. , 1 (1992) 15.) が $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O} \cdot 2(\text{ZnO}) \cdot 8(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ なる組成で (BH) $\text{max} = 2.7\text{ MG}\text{Oe}$ を得ているが、いずれも実用化には程遠かった。

【0007】この発明は、上述した組成式が $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で表されるW型フェライトにおいて、従来のM型フェライトが有するコストパフォーマンスを維持しながら、その磁気特性を超える $5\text{ MG}\text{Oe}$ 以上の最大エネルギー積を有するフェライト磁石とその製造方法の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者は、従来のM型フェライトより磁化が大きいW型フェライトに着目し、特に、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ からなる組成における最適なn値を実験により見いだし、また、磁気特性を向上させるために、種々の添加元素について実験を重ねた結果、特定の添加元素を仮焼前後に添加することによって、磁気特性が飛躍的に向上することを知見した。

【0009】さらに発明者は、上記組成の原料粉末を特定の平均粒径まで微粉碎した後、特定方法で処理することによって、従来のM型フェライトでは得ることができなかった最大エネルギー積 ((BH) max) が $5\text{ MG}\text{Oe}$ を超える極めて優れた磁気特性を有するフェライト磁石が得られることを知見し、この発明を完成した。

【0010】すなわち、この発明は、組成式を $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ と表し、組成範囲を限定するnが7、2~7、7を満足し、焼結体の平均結晶粒子が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、(BH) max が $5\text{ MG}\text{Oe}$ 以上であることを特徴とするフェライト磁石である。

【0011】また、この発明は、 SrCO_3 と Fe_2O_3

を1:8, 2~8, 7のモル比で混合した原料粉末にC 0, 3~5, 0 wt%を添加し、仮焼した後、CaO 0, 3~1, 5 wt%, SiO₂ 0, 1~0, 6 wt%, C 0, 1~0, 5 wt%をそれぞれ添加後、平均粒径0, 06 μm以下に粉碎し、得られた粉碎粉を磁場中で成形した後、非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とするフェライト磁石の製造方法である。さらに、この発明は、上記の製造方法において、仮焼後に上記添加元素に加えさらにCr₂O₃ 0, 2~0, 8 wt%, CoO 0, 2~0, 8 wt%の少なくとも1種を添加すること、成形体を100~200°Cの温度で乾燥させること、焼結時に酸化剤あるいは還元剤を添加することを併せて提案する。

【0012】

【発明の実施の形態】この発明におけるフェライト磁石とその製造方法を説明すると、1) SrCO₃とFe₂O₃を所要のモル比で混合する、2) 原料粉末にCを添加する、3) 仮焼する、4) 仮焼後にCaO, SiO₂, Cをそれぞれ添加する、5) 平均粒径0, 06 μm以下に粉碎する、6) 得られた粉碎粉を磁場中で成形する、7) 非酸化性雰囲気中で焼結する、の各工程を経て製造するが、以下に製造方法の限定理由とともに詳述する。

【0013】まず、この発明においては、組成式がSrO · 2(FeO) · n(Fe₂O₃)からなるW型フェライトにおけるn値を選定した。原料配合時のSrCO₃とFe₂O₃を種々のモル比で混合し、試料を窒素雰囲気中1340°Cで仮焼し、平均粒径0, 06 μmに粉碎した粉末を磁界中成形した後、1150°C, 1175°C, 1200°Cの各温度で焼結した。図1に、SrO · 2(FeO) · n(Fe₂O₃)組成において、nの値を7, 0~8, 75(x軸に示す)に変化させたときの各磁石の保磁力iHc及び残留磁束密度Brを示す。

【0014】この発明において、組成式のn値が7, 2未満ないしは7, 7を超えると保磁力(iHc)が低くなり、目的とする(BH)max = 5 MG Oe以上が得られない。よって、n値は7, 2~7, 7に限定した。SrO · 2(FeO) · n(Fe₂O₃)組成において、n値を7, 2~7, 7にするには、原料配合時のSrCO₃とFe₂O₃を1:8, 2~8, 7のモル比で混合すればよい。

【0015】原料粉末にCを0, 5 wt%添加した後、窒素雰囲気中で1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°Cで仮焼した仮焼粉の構成相のX線パターンを図2に示す。また、Cを添加しないで同様の条件で仮焼した仮焼粉の構成相のX線パターンを図3に示す。図2及び図3には回折角度(x軸)ごとの強度を仮焼温度違いで示し、W型が黒丸印、M型が白丸印で示される。Cを添加しない場合は、W型フェライトの生成は高温での焼成に限られるが、Cを所定量添加すると、広範囲な温度域でW型フェライトを生成することが可能となり、コ

ストの低減、生産性の向上並びに微粉碎化による保磁力の向上を図ることができる。

【0016】従って、前記の如くSrCO₃とFe₂O₃を所要モル比で配合された原料粉末に0, 3~5, 0 wt%のCを添加する。Cは次工程の仮焼時における原料粉末の酸化を防止するために、還元剤としての役割を有する。仮焼前のCの添加量は、0, 3 wt%未満では焼成温度を拡大することができず、また5, 0 wt%を超えるとW型フェライトを生成することが困難になるとともに磁気特性が劣化する。よって仮焼前の原料粉末へのCの添加量は0, 3~5, 0 wt%に限定する。

【0017】次に、所定量のCを添加した原料粉末を仮焼する。W型フェライトには、2価の鉄が含まれることから、仮焼に際してはその雰囲気制御が要求される。雰囲気としては、窒素などの非酸化性雰囲気が適当であるが、仮焼前のCの添加量によっては大気中での焼成も可能である。また、焼成温度は、前述のCの添加量によつても変化するが、1150~1400°Cが好ましい範囲である。

【0018】この発明においては、仮焼後の粉末に、CaO 0, 3~1, 5 wt%, SiO₂ 0, 1~0, 6 wt%, C 0, 1~0, 5 wt%をそれぞれ添加する。上記添加元素は、それぞれ残留磁束密度(Br)、保磁力(iHc)の向上に効果を発揮する。

【0019】SrO · 2(FeO) · 7, 5(Fe₂O₃)組成において、CaOを0, 15 wt%~0, 9 wt% (x軸に示す)、SiO₂を0, 15 wt% (丸印)、0, 30 wt% (三角印)、0, 45 wt% (四角印)とそれぞれ添加量を変化させた際の保磁力iHc及び残留磁束密度Brの値を図4のグラフに示す。なお、試料は窒素雰囲気中1340°Cで仮焼し、平均粒径0, 06 μmに粉碎した粉末を磁界中成形した後、1175°Cで焼結したものである。

【0020】CaOは比較的広範囲な添加量で保磁力の向上が望めるが、0, 3 wt%未満では添加効果が得られず、また1, 5 wt%を超えるとCaフェライトを生成する可能性があり、磁気特性が劣化する。よって、0, 3~1, 5 wt%が好ましい範囲である。また、最も好ましい範囲は0, 5~0, 8 wt%である。SiO₂は、0, 1 wt%未満では保磁力の向上が得られず、また0, 6 wt%を超えると逆に保磁力及び残留磁束密度が低下するため、0, 1~0, 6 wt%の範囲での添加が有効である。最も好ましくは0, 3~0, 4 wt%である。

【0021】図5は、仮焼後にCを添加しない場合の、成形体の乾燥温度を50~175°Cと変化させた際の最大エネルギー積((BH)max)の値を示すグラフである。図5に示すように、Cの添加なしでは、極く限られた乾燥温度でしか高磁気特性が望めない。そこで、微粉碎前にCを添加することによって、その乾燥温度の最

適範囲を高温側に広げ、優れた最大エネルギー積 ((BH)_{max}) を安定して得ることができる。また、図6は、SrO・2(FeO)・7.5(Fe₂O₃)組成において、Cの添加量を変化させた際の最大エネルギー積 ((BH)_{max}) の値を示すグラフである。試料は窒素雰囲気中1340°Cで仮焼し、平均粒径0.06μmに粉碎した粉末を磁界中成形した後、1150°Cで焼結したものである。

【0022】Cの添加は、保磁力及び残留磁束密度の向上を図ると共に、次の粉碎工程において湿式粉碎手段により粉碎した粉末を磁場中成形することによって得られた成形体を乾燥するに際し、その乾燥温度の最適範囲を広げ、優れた最大エネルギー積 ((BH)_{max}) を安定して得ることが可能になる。ここでのC添加量は、仮焼前に添加するC量とは異なり、0.1wt%未満では(BH)_{max}の向上が望めず、また0.5wt%を超えて(BH)_{max}が低下するため、0.1~0.5wt%が好ましい範囲である。最も好ましい範囲は0.1~0.3wt%である。

【0023】上記添加元素に加えて、さらにCr₂O₃ 0.2~0.8wt%、CoO 0.2~0.8wt%の少なくとも1種を添加することにより、保磁力または残留磁束密度の向上を図ることができる。すなわち、SrO・2(FeO)・7.5(Fe₂O₃)組成において、CaOを0.45wt%、SiO₂を0.45wt%に固定し、Cr₂O₃の添加量を1wt%まで変化させた際の保磁力iHc及び残留磁束密度Brの値を図7のグラフに示すとおり、Cr₂O₃の添加に伴い保磁力の向上が図ることができ、0.2wt%未満ではその効果が得られず、また0.8wt%を超えるとかえって保磁力が低下するため、0.2~0.8wt%の範囲での添加が好ましいことが分かる。

【0024】また、図8に、SrO・2(FeO)・7.5(Fe₂O₃)組成において、CaOを0.45wt%、SiO₂を0.45wt%に固定し、CoOの添加量を1wt%まで変化させた際の保磁力iHc及び残留磁束密度Brの値を示すとく、CoOの添加に伴い残留磁束密度の向上が図ることができ、0.2wt%未満ではその効果が得られず、また0.8wt%を超えると保磁力が低下するため、0.2~0.8wt%の範囲での添加が好ましいことが分かる。また、上記の添加元素の他に、仮焼温度、粉碎粒径などの条件によっては、SrCO₃を0.3~1.0wt%の範囲で添加することも有効であり、磁気特性の向上を図ることができる。

【0025】上記の添加元素を添加した粉末は、平均粒径0.06μm以下に粉碎する。粉碎手段は特に問わないが、ボールミルやアトライターのような湿式による粉碎が適している。粉碎後の粉碎粉は、公知の手段によって磁場中成形を行なう。

【0026】図9は、粉碎粒度を0.027μm、0.047μm、0.081μm、0.143μmと変化させた際の残留磁束密度Brの値を示すグラフである。試料は、組成がSrO・2(FeO)・7.5(Fe₂O₃)で、仮焼前にCを0.5wt%添加し、窒素中1250°Cで仮焼した後、CaO 0.47wt%、SiO₂ 0.3wt%、C 0.17wt%をそれぞれ添加し、さらに所定粒径に粉碎した粉末を磁界中成形した後、1175°Cで焼結した。平均粒径が0.06μmを超えるとBrには優れるがiHcが低くなり好ましくない。また、平均粒径が小さくなり過ぎるとiHcは向上するもののBrが低下し好ましくない。よって、粉碎粉の平均粒径は0.06μm以下に限定した。最も好ましい範囲は0.04~0.06μmである。なお、この発明における粉末の粒径は、すべてBETによって測定したデータに基づいている。

【0027】先にも述べたように、粉碎にボールミルなどの湿式粉碎手段を用いた場合は、成形後の成形体を最適な温度で乾燥させることが好ましい。乾燥温度は、微粉碎前のC等の添加元素の添加量によって変動するが、100~200°Cの範囲が好ましい。

【0028】最後に、得られた成形体を焼結する。焼結方法について特に限定しないが、不活性ガス中や真空中等の非酸化性雰囲気中での焼結が好ましく、また、焼結温度は1150~1250°Cが好ましい。なお、焼結に際しては、組成、添加元素、仮焼条件、粉碎粒径、乾燥条件などに応じて、必要により還元剤または酸化剤を添加することが好ましい。還元剤としては、CやPVAなど、酸化剤としては、Fe₂O₃などが適している。

【0029】なお、この発明においては、得られるフェライト磁石の平均結晶粒径を2μm以下に限定する。図10は、焼結体の平均結晶粒径(μm)と各磁気特性(iHc、Br、(BH)_{max})との関係を示すグラフである。この発明によるSrO・2(FeO)・n(Fe₂O₃)組成(n=7.2~7.7)においては、平均結晶粒径が2μmを超えると磁気特性、特にiHcが極端に劣化する傾向にあり、高磁気特性、特に従来のM型フェライト磁石では得られなかった(BH)_{max}=5MGOeを得るには、平均結晶粒径が2μm以下であることが必要である。最も好ましい平均結晶粒径は1.2~1.7μmである。

【0030】

【実施例】SrCO₃とFe₂O₃を1:8.5のモル比で混合した原料粉末に、1.5wt%のCを添加し、窒素雰囲気中、1350°C×1時間の条件で仮焼した後、該仮焼粉にCaO 0.6wt%、SiO₂ 0.3wt%、C 0.2wt%をそれぞれ添加後、ボールミルにより粉碎し、平均粒径0.05μmの粉碎粉を得た。次いで、該粉碎粉を磁場中で成形し、得られた成形体を200°Cで2時間乾燥させた後、窒素雰囲気中、117

5 °C × 1 時間の条件で焼結した。得られたW型フェライトの磁気特性は以下の通りであった。

$4\pi I_s = 5.0 \text{ kG}$, $B_r = 4.8 \text{ kG}$, $iH_c = 2.5 \text{ kOe}$, $(BH)_{max} = 5.3 \text{ MG Oe}$

また、得られたW型フェライトの磁化曲線を図11に示す。

【0031】

【発明の効果】この発明によれば、未だ実用化されていなかったW型フェライトを容易にかつ安価にして提供することのみならず、従来のM型フェライトが有するコストパフォーマンスを維持しながら、その磁気特性を超える5 MG Oe以上の最大エネルギー積を有するW型フェライト磁石を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

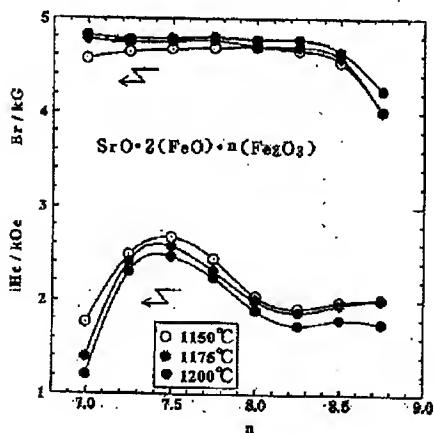
【図1】 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成式におけるnの値を変化させた場合の磁石の保磁力*iHc*及び残留磁束密度*B_r*の値を示すグラフである。

【図2】原料粉末にCを0.5wt%添加した時の仮焼粉の構成相を示すX線パターン図である。

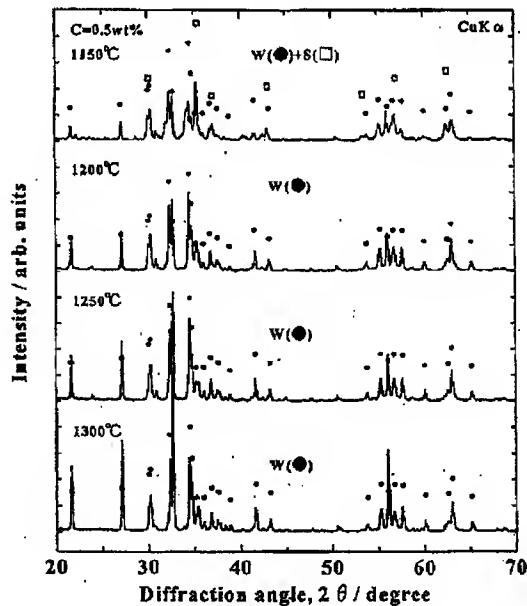
【図3】原料粉末にCを添加しない時の仮焼粉の構成相を示すX線パターン図である。

【図4】 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot 7.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組*

【図1】



【図2】



*成において、CaO及びSiO₂の添加量を変化させた際の保磁力*iHc*及び残留磁束密度*B_r*の値を示すグラフである。

【図5】仮焼後にCを添加しない時の、成形体の乾燥温度を変化させた際の(BH)maxの値を示すグラフである。

【図6】 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot 7.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において、Cの添加量を変化させた際の(BH)maxの値を示すグラフである。

10 【図7】 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot 7.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において、 Cr_2O_3 の添加量を変化させた際の保磁力*iHc*及び残留磁束密度*B_r*の値を示すグラフである。

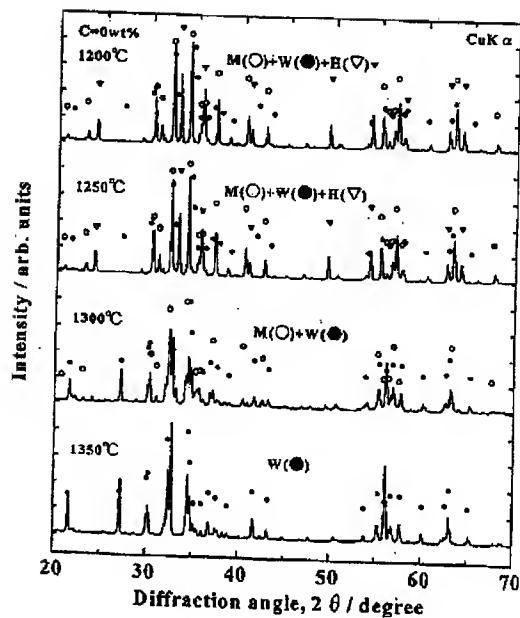
【図8】 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot 7.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において、 CoO の添加量を変化させた際の保磁力*iHc*及び残留磁束密度*B_r*の値を示すグラフである。

【図9】粉碎粒度を変化させた際の*iHc*と*B_r*の値を示すグラフである。

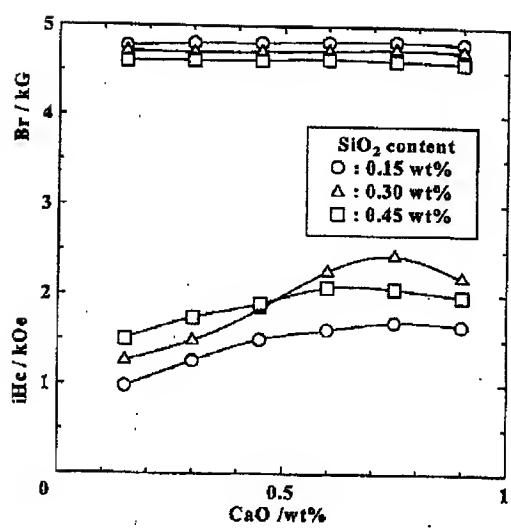
【図10】焼結体の平均結晶粒径を変化させた際の*iHc*、*B_r*、 $(BH)_{max}$ の値を示すグラフである。

【図11】実施例によって得られたW型フェライトの磁化曲線を示すグラフである。

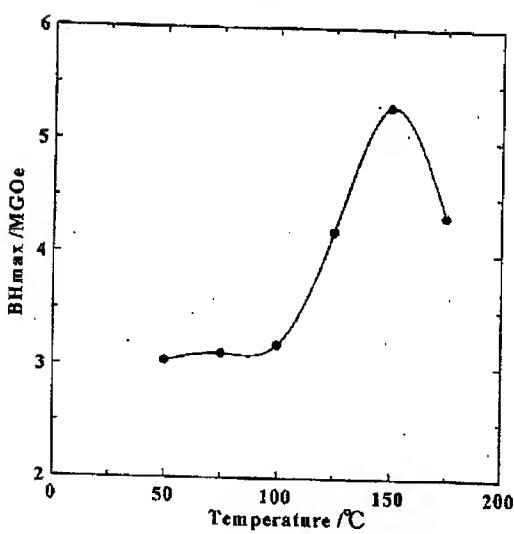
【図3】



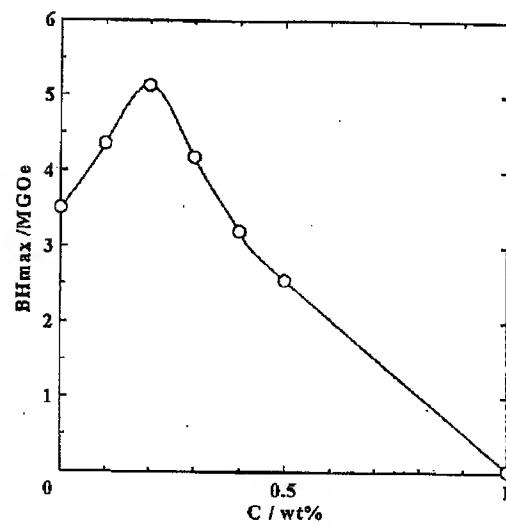
【図4】



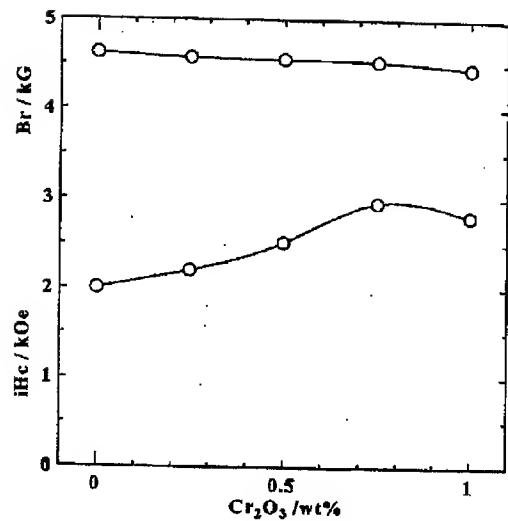
【図5】



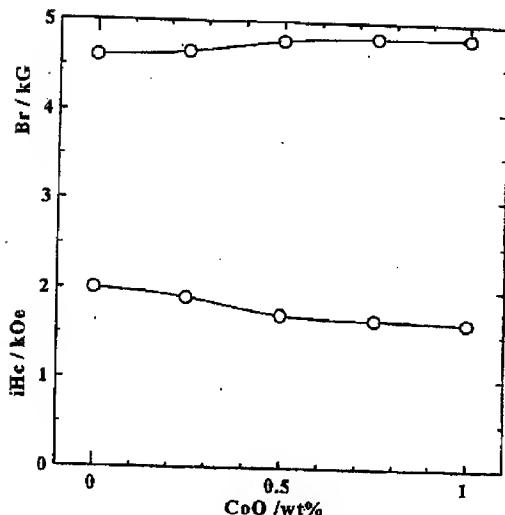
【図6】



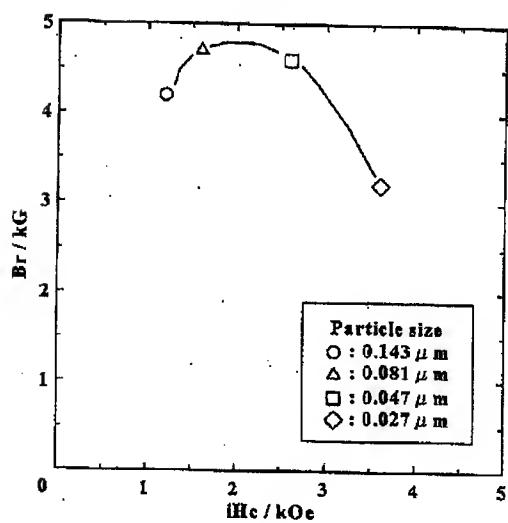
【図7】



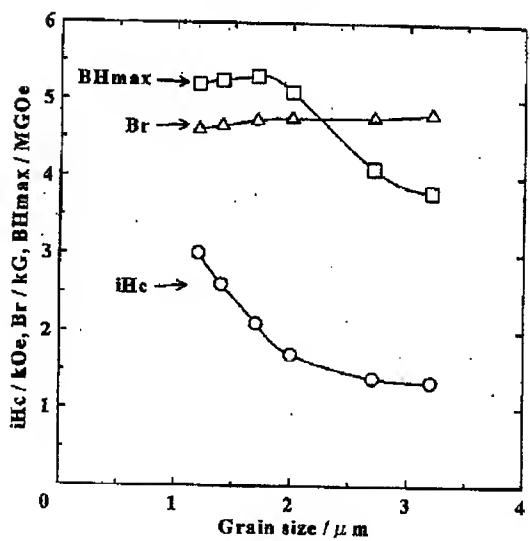
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

